

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 306 609
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88106438.0

(51) Int. Cl. 4: **C21D 8/00**

(22) Anmeldetag: 22.04.88

(30) Priorität: 10.09.87 DE 3730379

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.03.89 Patentblatt 89/11(84) Benannte Vertragsstaaten:
FR GB IT

(71) Anmelder: Kernforschungszentrum Karlsruhe
GmbH
Weberstrasse 5 Postfach 3640
D-7500 Karlsruhe 1(DE)

(72) Erfinder: Wassilew, Christo
Kastanienweg 2
D-7513 Stutensee(DE)
Erfinder: Dafferner, Bernhard
Wendelinusstrasse 35
D-7520 Bruchsal 4(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endproduktes aus einphasigem, hochlegiertem martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung.

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endproduktes aus einphasigem, hochlegiertem martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung. Häufig treten bereits bei der Verarbeitung von hochlegierten martensitischen Stählen Rißbildungen durch Sprödbrucherscheinungen auf, die die weitere Verarbeitung in Frage stellen oder sogar völlig unmöglich machen. Solche Schäden können sich in manchen Fällen in hochbeanspruchten Anlagenteilen erst während der Beanspruchung bemerkbar machen und zu unvorhersehbaren Ausfällen führen.

Eine Untersuchung ergab, daß das Auftreten dieser Schäden nicht von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, sondern von der Art der Bearbeitung abhängt und daß für diese Schäden der Gefügebestandteil δ -Ferrit verantwortlich ist, der sich häufig während der Verarbeitung des Stahls bildet.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Endprodukten zu schaffen, das die Bildung von δ -Ferrit während der Stahlbearbeitung ausschließt bzw. durch das das evtl. während der Stahlbearbeitung gebildete δ -Ferrit wieder aufgelöst wird.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

a) nach Kaltverformung mit einem Kaltverformungsgrad von mehr als etwa 20 %

b) nach Abschluß des Verformungsprozesses durch Warm- und /oder Kaltverformung zur Erzielung eines δ -ferritfreien Gefüges vor der Vergütungswärmebehandlung eine zusätzliche, als Stabilisierungsglühung bezeichnete Wärmebehandlung durchgeführt wird.

EP 0 306 609 A2

Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endprodukts aus einphasigem, hochlegiertem, martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endprodukts aus einphasigem, hochlegiertem, martensitischem Chromstahl durch Warm- und/oder Kaltverformung.

Für bestimmte, hochbeanspruchte Anlagenteile wird als Werkstoff hochlegierter martensitischer Chromstahl verwendet. Üblicherweise werden solche Halbzeuge oder Endprodukte durch Kalt- und/oder Warmverformung hergestellt, wobei nach Kaltverformungen von mehr als etwa 20 % eine Wärmebehandlung in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.

Als Zwischenwärmebehandlung wird eine Weichglühung bei Temperaturen von etwa 600 bis 800 °C und einer typischen Glühdauer von 1 bis 2 Stunden vorgenommen, wobei die Temperaturen und die Glühdauer von der Stahlsorte abhängt. Für den Stahl 1.4914 beispielsweise beträgt die Glüh-temperatur der Zwischenwärmebehandlung 700 - 780 °C.

Durch die Zwischenglühbehandlung wird die während des Walzens, Ziehens, Pilgerns oder Rundhämmerns entstehende Materialverfestigung abgebaut.

Die Abschlußwärmebehandlung der Halbzeuge oder Endprodukte aus martensitischen Stählen ist die Vergütungswärmebehandlung. Diese besteht aus der Austenitisierungsglühung (Härteglühung), an die sich ein Anlaßglühung, die zur Verbesserung der Zähigkeit führt, anschließt. Die Austenitisierungsglühung wird bei Temperaturen oberhalb der A_{C1} -Temperatur und einer typischen Glühdauer von 0,1 - 1 h vorgenommen. Für den Stahl 1.4914 liegt beispielsweise die Temperatur der Austenitisierungsglühung bei 1075 °C und die Glühdauer bei 0,5 - 1 h. Die anschließende Anlaßglühung wird bei Temperaturen unterhalb der A_{C1} -Temperatur mit einer typischen Glühdauer von 1 - 2 h durchgeführt. Für den Stahl 1.4914 wird die Temperatur der Anlaßglühung je nach gewünschter Festigkeit und Zähigkeit des Halbzeugs oder Endprodukts bei Temperaturen zwischen etwa 580 und 780 °C gewählt. Die Dauer der Anlaßwärmebehandlung liegt bei 1 - 2 h.

Die Dauer der Wärmebehandlungen soll bei Platten mit einer Wandstärke über 10 mm bzw. bei Stangen mit einem Durchmesser von mehr als 15 mm um jeweils 1 - 2 Minuten pro zusätzlichem mm erhöht werden.

Nach jeder Wärmebehandlung wird auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Abkühlung erfolgt an Luft mit einer minimalen Abkühlgeschwindigkeit von 30 K/min bei Austenitisierungsglühungen und von maximal 15 K/min bei Anlaß- und Weichglüh-

ungen.

Häufig treten bereits bei der Verarbeitung von hochlegierten martensitischen Stählen nach diesem Verfahren Rißbildungen durch Sprödbrucherscheinungen auf, die die weitere Verarbeitung in Frage stellen oder sogar völlig unmöglich machen. Solche Schäden können sich in manchen Fällen in hochbeanspruchten Anlagenteilen erst während der Beanspruchung bemerkbar machen und zu unvorhersehbaren Ausfällen führen.

Eine Untersuchung ergab, daß das Auftreten dieser Schäden nicht von der chemischen Zusammensetzung des Stahls, sondern von der Art der Bearbeitung des Stahls abhängt. Selbst Halbzeuge oder Endprodukte, die aus derselben Charge stammten, weisen unterschiedliche mechanische Eigenschaften und eine unterschiedliche Neigung zur Sprödbruchrißbildung auf.

Weitere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, daß für diese Schäden der Gefügebestandteil δ -Ferrit verantwortlich ist, der sich häufig während der Verarbeitung des Stahls bildet.

Die Bildung dieser δ -Ferrit-Phase wird vor allem durch die Folge Kaltverformung/Zwischenglühung begünstigt. Die Neigung zur δ -Ferrit-Bildung nimmt mit der Zunahme der Zyklenanzahl bzw. des Kaltverformungsgrades zu. Dabei wird die Austenitisierungstemperatur, ab der die δ -Ferrit-Bildung einsetzt, erniedrigt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Halbzeugen und Endprodukten zu schaffen, das die Bildung von δ -Ferrit während der Stahlbearbeitung ausschließt bzw. durch das das evtl. während der Stahlbearbeitung gebildete δ -Ferrit wieder aufgelöst wird, so daß ein beliebig hoher Verformungsgrad erreicht werden kann und nach Abschluß der Formgebungs- und Vergütungsbehandlung unabhängig von der Anzahl der Folgen Kaltverformung/Wärmebehandlung ein einphasiges δ -ferritfreies Material zur Verfügung steht.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß

a) nach Kaltverformung mit einem Kaltverformungsgrad von mehr als etwa 20 %

b) nach Abschluß des Verformungsprozesses durch Warm- und/oder Kaltverformung zur Erzielung eines δ -ferritfreien Gefüges vor der Vergütungswärmebehandlung eine zusätzliche, als Stabilisierungsglühung bezeichnete Wärmebehandlung durchgeführt wird.

Diese Stabilisierungsglühung wird vorteilhaft bei einer Temperatur oberhalb A_{C1} Temperatur, jedoch unterhalb der Austenitisierungstemperatur für den jeweiligen Stahl, vorzugsweise bei 950 °C,

in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt.

Die erfindungsgemäße, zusätzliche Stabilisierungsglühlung vor den Zwischenwärmebehandlungen bzw. vor der Vergütungswärmebehandlung ist unerlässlich, wenn durch aufeinanderfolgende Kaltverformungsschritte, insbesondere durch Ziehen, Walzen, Pilgern oder Rundhämmern ein hoher Gesamtkaltverformungsgrad angestrebt wird, da sich sonst die Verarbeitbarkeit des Materials zunehmend verschlechtert und bei weiterer Verformung Schäden durch Ribbildung auftreten, die auf die erhöhte Sprödbbruchneigung durch den gebildeten δ -Ferrit-Anteil zurückzuführen sind. Solche Schäden können jedoch auch erst am beanspruchten fertigen Produkt auftreten. Durch die zusätzliche Stabilisierungsglühlung wird die Ursache der erhöhten Sprödbbruchneigung, die Entstehung von δ -Ferrit während der Verarbeitung, wirksam beseitigt. Bereits gebildetes δ -Ferrit kann durch die Stabilisierungsglühlung wieder aufgelöst werden. Bei vollständig oder hauptsächlich durch Warmverformung hergestellten Halbzeugen oder Endprodukten reicht eine vor der Vergütungsbehandlung durchgeführte Stabilisierungsglühlung aus.

Wie Gefügebilder zeigen, ist es durch die zusätzliche Stabilisierungsglühlung möglich, ein δ -Ferrit-freies und somit einphasiges Material zu erhalten; etwaige δ -Ferrit-Anteile, die sich während der Verformung gebildet haben, werden durch die Stabilisierungsglühlung aufgelöst.

Die Erfindung wird anhand folgender Anwendungsbeispiele näher erläutert:

Beispiel 1:

Fertigung von nahtlosen Rohren durch Zieh- und Zwischenglühfolgen.

Fig. 1 zeigt ein Gefügebild eines nahtlosen Rohres aus dem 12 %-igen Chromstahl 1.4914, das durch mehrere Folgen von Zieh-Kaltverformungsvorgängen und Zwischenglühungen (780° C, 1h) mit einem Gesamtverformungsgrad von etwa 70 % entstanden ist. Die Austenitisierungsglühlung erfolgte bei 1075° C (1/2h), die Anlaßglühlung bei 750° C (2h). Nach der Austenitisierungsglühlung wurde durch Anblasen mit Argon (>30° C/min) abgekühlt; die Abkühlgeschwindigkeit nach der Anlaßglühlung ist 15° C/min. Aus der Fig. 1 erkennt man, daß das Gefüge dieses Rohres δ -Ferrit in erheblicher Menge enthält. Das Rohr wurde bei der weiteren Bearbeitung durch Ribbildung zerstört. Die genaue Analyse der Ribbildung zeigte, daß die Risse an der Phasengrenze δ -Ferrit/Matrix entstehen.

Fig. 2 zeigt ein Gefügebild eines nahtlosen Rohres derselben Stahlzusammensetzung, das wie oben beschrieben bearbeitet wurde, jedoch mit

dem Unterschied, daß nach jeweils 20-25 %-iger Kaltumformung vor der Zwischenwärmebehandlung eine Stabilisierungsglühlung bei 950° C mit einer Dauer von 2h durchgeführt wurde. Ebenso wurde vor der abschließenden Vergütungswärmebehandlung eine Stabilisierungsglühlung (950° C, 2h) durchgeführt. Nach den Stabilisierungsglühungen wurde durch Anblasen mit Argon abgekühlt.

Aus der Fig. 2 ist deutlich zu erkennen, daß das Gefüge einphasig und δ -Ferrit frei ist.

Beispiel 2:

Fig. 3 zeigt ein Gefügebild einer 5,5 mm dicken Platte aus dem 12 %-igen Chromstahl 1.4914, die durch Walzen mit einem Gesamtkaltverformungsgrad von 75 % hergestellt wurde, wobei nach jeweils 25 % Kaltverformung eine Zwischenglühlung erfolgte. Nach Erreichen eines Kaltverformungsgrades von 75 % wurde eine Vergütungsbehandlung durchgeführt. Die Bedingungen der Wärmebehandlungen entsprachen denen von Beispiel 1. Die δ -Ferrit-Anteile sind deutlich zu erkennen.

Fig. 4 zeigt ein Gefügebild einer Platte derselben Stahlsorte, die in derselben Weise hergestellt wurde, wobei jedoch vor jeder Zwischenglühlung und vor der Vergütungsbehandlung eine Stabilisierungsglühlung bei 950° C mit einer Glühdauer von 2 h (Abkühlung durch Anblasen mit Argon) durchgeführt wurde. Aus Fig. 4 ist deutlich zu erkennen, daß das Gefüge einphasig und δ -Ferrit frei ist.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Halbzeugs oder Endprodukts aus einphasigem, hochlegiertem martensitischem Chromstahl durch einen oder mehrere aufeinanderfolgende Warm- und/oder Kaltverformungsschritte, dadurch gekennzeichnet, daß

a) nach Kaltverformungen mit einem Kaltverformungsgrad von mehr als etwa 20 %
b) nach Abschluß des Verformungsprozesses durch Warm- und/oder Kaltverformung zur Erzielung eines δ -ferritfreien Gefüges vor der Vergütungswärmebehandlung eine zusätzliche, als Stabilisierungsglühlung bezeichnete Wärmebehandlung durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stabilisierungsglühlung bei einer Temperatur oberhalb der A_{C1} -Temperatur, jedoch unterhalb der Austenitisierungstemperatur für

den jeweiligen Stahl, vorzugsweise bei 950° C, in Vakuum, Inertgas- oder leicht reduzierender Atmosphäre durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühdauer der Stabilisierungsglühung in Abhängigkeit von der Stahlsorte mindestens 1/4 Stunde, vorzugsweise 2 Stunden, beträgt. 5

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Glühdauer bei Platten mit einer Dicke von mehr als 10 mm bzw. bei Stangen mit einem Durchmesser von mehr als 15 mm jeweils um 1 - 2 Minuten pro mm größerer Materialstärke verlängert wird. 10

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Abkühlung nach der Stabilisierungsglühung schneller als 30 K/min erfolgt. 15

20

25

30

35

40

45

50

55

EP 0 306 609 A2

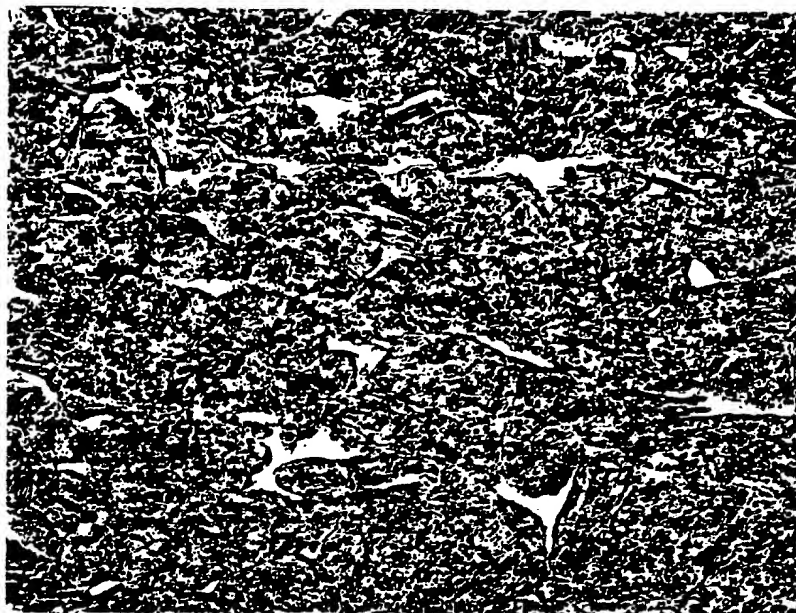


Fig.1

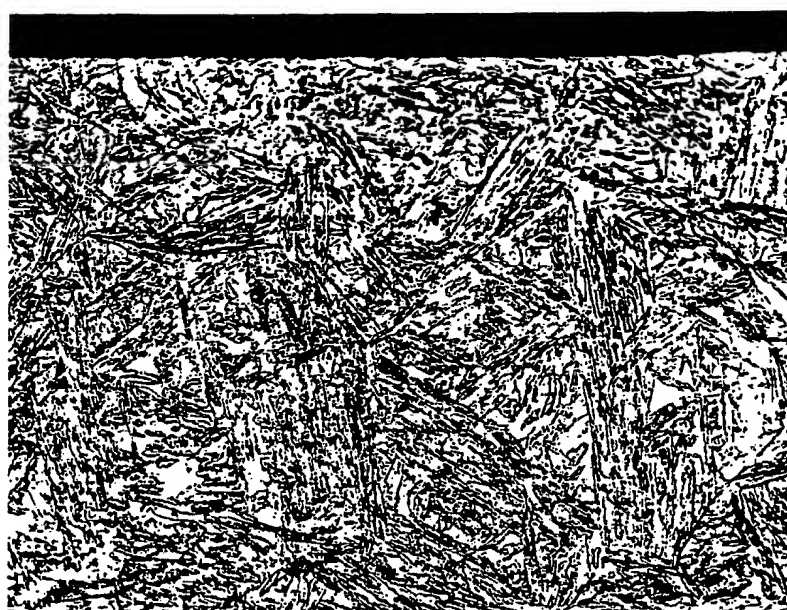


Fig.2

EP 0 306 609 A2

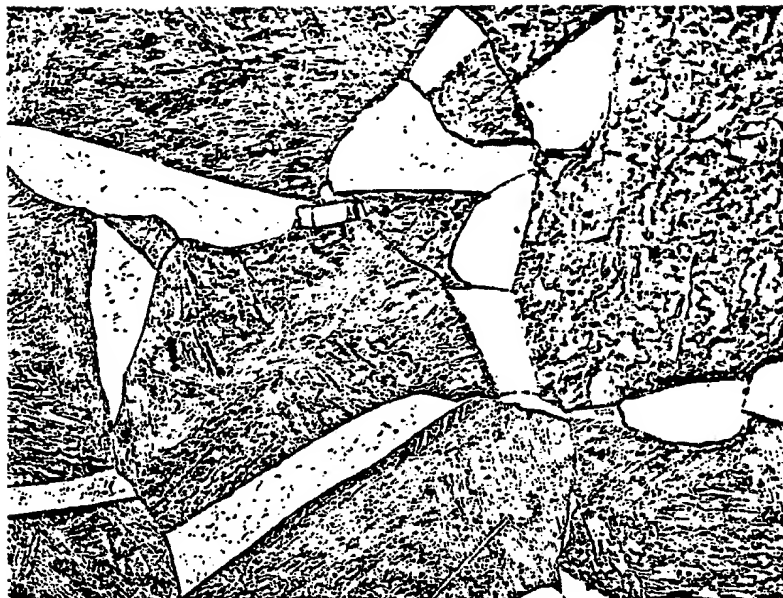


Fig. 3

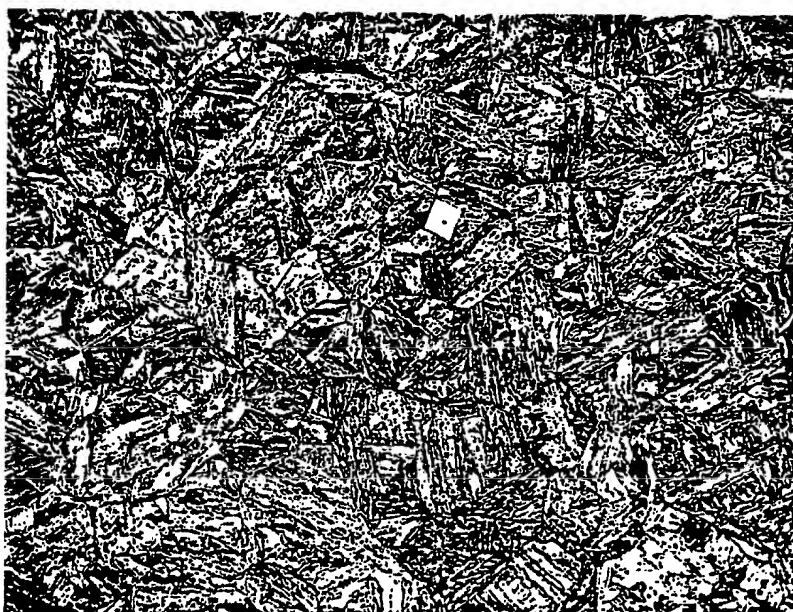


Fig. 4

CLIPPEDIMAGE= EP000306609A2

PUB-NO: EP000306609A2

DOCUMENT-IDENTIFIER: EP 306609 A2

TITLE: Process for producing a half-finished or finished product from single-phase martensitic high alloy chromium steel by hot and/or cold forming.

PUBN-DATE: March 15, 1989

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

WASSILEW, CHRISTO

N/A

DAFFERNER, BERNHARD

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KERNFORSCHUNGSZ KARLSRUHE

DE

APPL-NO: EP88106438

APPL-DATE: April 22, 1988

PRIORITY-DATA: DE03730379A (September 10, 1987)

INT-CL (IPC): C21D008/00

EUR-CL (EPC): C21D008/00

US-CL-CURRENT: 148/610

ABSTRACT:

In processing high-alloy martensitic steels, cracks frequently already form due to brittle fracture phenomena, and these put further processing in question or make it even completely impossible. In some cases, such damage in highly stressed plant components may manifest itself only when under stress and cause unforeseeable failures.

An investigation has shown that the occurrence of this type of damage does not depend on the chemical composition of the steel but on the type of machining and that the structural component responsible for this damage is delta -ferrite which frequently forms during processing of the steel.

It is the object of the invention to provide a process for

producing
semi-finished and finished products, which precludes the
formation of delta
-ferrite during the machining of the steel or by means of which
the delta
-ferrite which may have formed during machining of the steel is
dissolved
again.

The object is achieved when a) after cold-forming with a degree
of cold-forming
of more than about 20 % b) after conclusion of the forming
process by hot-
and/or cold-forming, an additional heat treatment termed
stabilisation
annealing is carried out before the heat treatment for hardening
and tempering,
in order to obtain a structure free of delta -ferrite.

DERWENT-ACC-NO: 1989-078167
DERWENT-WEEK: 198911
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Martensitic chromium steel processing - using
stabilisation anneal
after working to obtain delta ferrite-free structure

INVENTOR: DAFFERNER, B; WASSILEW, C

PATENT-ASSIGNEE: KERNFORSCHUNGSZENT KARLSRUHE[GESL],
KERNFORSCHUNGSZENT
KARLSRUHE GMBH[GESL]

PRIORITY-DATA: 1987DE-3730379 (September 10, 1987)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	
PAGES	MAIN-IPC		
EP 306609 A	March 15, 1989	G	006
N/A			
DE 3730379 A	March 30, 1989	N/A	000
N/A			
DE 3730379 C	February 21, 1991	N/A	000
N/A			
EP 306609 B1	August 24, 1994	G	007
C21D 008/00			

DESIGNATED-STATES: FR GB IT FR GB IT

CITED-DOCUMENTS: 2.Jnl.Ref; A3...9116 ; EP 11152 ; No-SR.Pub ;
3.Jnl.Ref

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
EP 306609A	N/A	1988EP-0106438
April 22, 1988		
DE 3730379A	N/A	1987DE-3730379
September 10, 1987		
EP 306609B1	N/A	1988EP-0106438
April 22, 1988		

INT-CL_(IPC): C21D001/26; C21D008/00

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3730379C

BASIC-ABSTRACT: In the mfr. of (semi-)finished products of single

phase, high alloy, martensitic chromium steel using one or more successive hot and/or cold working steps, the novelty is that a delta ferrite-free structure is obtained by carrying out an additional stabilisation anneal (pref. at between the A_c , temp. and the austenitisation temp.) after cold deformations of more than 20% and after the end of the hot and/or cold working process, but before the hardening and tempering heat treatment.

The stabilisation anneal is pref. carried out at 950 deg. C for at least 0.25 (pref. 2) hrs. in vacuum, inert gas or slightly reducing atmos.. The anneal duration for plates of more than 10 mm. thickness or rods of more than 15mm. diameter is pref. extended by 1-2 mins. per mm. of increasing thickness. Cooling after the anneal is carried out at more than 30 K/min..

ADVANTAGE - The stabilisation anneal prevents delta ferrite formation or re-dissolves any delta ferrite formed so that greater deformations can be used and a single phase delta ferrite-free material is obtained irrespective of the number of cold work/heat treatment cycles.

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 306609A

EQUIVALENT-ABSTRACTS: Semi-fabrication or finished prod. of single-phase, high-alloy, martensitic Cr steel is mfd. by cold forming with a deformation of more than 20% in a process of one or several successive hot and cold forming stages. After completion of forming and before heat treatment, an additional stabilising anneal is carried out at a temp. above the AC_1 temp. but below the austemitting temp., pref. at 950 deg.C.

ADVANTAGE - Structure is free from delta ferrite. (5pp)

EP 306609B

Method of producing a semi-finished or finished product from single-phase,

high-alloyed, martensitic chromium steel by means of one or a plurality of successive hot- and/or cold-forming steps with intermediary soft annealing processes after cold-forming processes with a degree of cold-forming of more than about 20% and a final refining treatment, characterised in that (a) prior to the intermediary soft annealing processes, and (b) after completion of the forming process by hot- and/or cold-forming prior to the refining treatment, an additional heat treatment referred to as stabilising annealing is effected at a temp. above the Acl temp. but below the austenitising temp. for the particular steel to achieve a gamma-ferrite-free structure.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4 Dwg.0/4

TITLE-TERMS:

MARTENSITE CHROMIUM STEEL PROCESS STABILISED ANNEAL AFTER WORK
OBTAIN DELTA
FERRITE FREE STRUCTURE

DERWENT-CLASS: M24

CPI-CODES: M24-D02B;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1989-034669